

**(METH)ACRYLIC ACID ESTER**

**Patent number:** JP63130563  
**Publication date:** 1988-06-02  
**Inventor:** PEETERU UEEGENERU; RUUDORUFU HOIMIYUURERU  
**Applicant:** HOECHST AG  
**Classification:**  
- international: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013; C07C69/533; C07C69/54; C07C69/653; C07C255/16; C08F20/10; C08F20/12; C08F20/18; C08F20/22; C08F20/34; G02B1/04; C07B59/00; C07C67/00; C07C69/00; C07C255/00; C08F20/00; G02B1/04; (IPC1-7): C07C69/54; C07C121/34; C08F20/18; C08F20/22; C08F20/34**  
- european: **C07C121/38**  
**Application number:** JP19870285693 19871113  
**Priority number(s):** DE19863639117 19861115

**Also published as:**

EP0268192 (A2)  
EP0268192 (A3)  
DE3639117 (A1)  
EP0268192 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP63130563

Abstract of corresponding document: **EP0268192**

By esterification of completely or partially deuterated (meth)acrylic acid with alcohols which contain no or only a little hydrogen in the molecule, monomers are obtained which, after polymerisation, yield transparent polymer materials having low damping for light waves and a high glass transition temperature.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

**Family list**

13 family members for:

**JP63130563**

Derived from 10 applications.

- 1 No English title available**  
Inventor: WEGENER PETER DR; HEUMUELLER RUDOLF DR      Applicant: HOECHST AG (DE)  
EC:      IPC: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/54** (+14)  
Publication info: **AT80146T T** - 1992-09-15
- 2 (METH)ACRYLATE ESTERS**  
Inventor: WEGENER PETER; HEUMULLER RUDOLF      Applicant: HOECHST AG  
EC: C07C121/38      IPC: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013** (+23)  
Publication info: **AU8118887 A** - 1988-05-19
- 3 (METH)ACRYLATE ESTERS**  
Inventor: WEGENER PETER (DE); HEUMUELLER RUDOLF (DE)      Applicant: HOECHST AG (DE)  
EC: C07C121/38      IPC: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013** (+18)  
Publication info: **CA1303626 C** - 1992-06-16
- 4 (METHYL) ACRYLIC ACID ESTER**  
Inventor: WEGENER PETER (DE); HEUMULLER RUDOLF (DE)      Applicant: HOECHST AG (DE)  
EC: C07C121/38      IPC: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013** (+19)  
Publication info: **CN1030572 A** - 1989-01-25
- 5 Esters of (meth)acrylic acid.**  
Inventor: WEGENER PETER DR (DE); HEUMUELLER RUDOLF DR (DE)      Applicant: HOECHST AG (DE)  
EC: C07C121/38      IPC: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013** (+21)  
Publication info: **DE3639117 A1** - 1988-05-19
- 6 No English title available**  
Inventor: WEGENER PETER DR (DE); HEUMUELLER RUDOLF DR (DE)      Applicant: HOECHST AG (DE)  
EC:      IPC: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/54** (+14)  
Publication info: **DE3781514D D1** - 1992-10-08
- 7 Esters of (meth)acrylic acid.**  
Inventor: WEGENER PETER; HEUMUELLER RUDOLF      Applicant: HOECHST AG (DE)  
EC: C07C121/38      IPC: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013** (+21)  
Publication info: **DK596987 A** - 1988-05-16  
**DK596987D D0** - 1987-11-13
- 8 Esters of (meth)acrylic acid.**  
Inventor: WEGENER PETER DR; HEUMULLER RUDOLF DR      Applicant: HOECHST AG (DE)  
EC: C07C121/38      IPC: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013** (+23)  
Publication info: **EP0268192 A2** - 1988-05-25  
**EP0268192 A3** - 1990-05-30  
**EP0268192 B1** - 1992-09-02
- 9 Esters of (meth)acrylic acid.**  
Inventor: WEGENER PETER DR (DE); HEUMULLER RUDOLF DR (DE)      Applicant: HOECHST AG  
EC: C07C121/38      IPC: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013** (+22)  
Publication info: **ES2044892T T3** - 1994-01-16
- 10 (METH)ACRYLIC ACID ESTER**  
Inventor: PEETERU UEEGENERU; RUUDORUFU HOIMIYUURERU      Applicant: HOECHST AG  
EC: C07C121/38      IPC: **C07B59/00; C07C67/08; C07C69/013** (+21)  
Publication info: **JP63130563 A** - 1988-06-02

*Abstract*

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-130563

⑤ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和63年(1988)6月2日
C 07 C 69/54		B-6640-4H	
121/34		Z-7327-4H	
C 08 F 20/18	MLY	8319-4J	
	1 0 2		
20/22	MMT	8319-4J	
	1 0 1		
20/34	MMQ	8319-4J	審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑬ 発明の名称 (メタ) アクリル酸エステル

⑭ 特 願 昭62-285693

⑮ 出 願 昭62(1987)11月13日

優先権主張 ⑯ 1986年11月15日 ⑰ 西ドイツ(DE) ⑱ P3639117.4

⑲ 発 明 者	ベーテル・ウエーゲネ ル	ドイツ連邦共和国、ケーニツヒンヤユタイン/タウヌス、 アム・アイヒコツプフ、4
⑲ 発 明 者	ルードルフ・ホイミユ ーレル	ドイツ連邦共和国、バート・ゾーデン・アム・タウヌス、 ゾーデネル・ウエーク、1
⑲ 出 願 人	ヘキスト・アクチエン ゲゼルシャフト	ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン (番地 なし)
⑲ 代 理 人	弁理士 江崎 光好	外1名

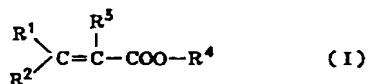
明 細 書

1. 発明の名称

(メタ) アクリル酸エステル

2. 特許請求の範囲

1) 式(I)



(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なり、水素原子又は重水素原子を示し、

R<sup>3</sup>はH、D、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>D、-CHD<sub>2</sub>又は-CD<sub>3</sub>であり、

R<sup>4</sup>は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN、-C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN、



(ビシクロ-2.2.1-ヘプテン-2)又は



(トリシクロ-2.2.1<sup>2,6</sup>-ヘプテン-8)

よりなる群のうちの1つを示し、

この環は重水素化されていてよく、

R<sup>3</sup>が-CD<sub>3</sub>である場合、R<sup>4</sup>は付加的に

-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又は

-CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示す。)なる化合物。

2) 式(I)中

R<sup>3</sup>は-D、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>D、-CHD<sub>2</sub>又は-CD<sub>3</sub>であり、R<sup>4</sup>は



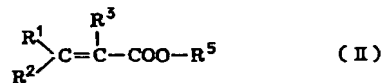
(ビシクロ-2.2.1-ヘプテン-2)



(トリシクロ-2.2.1.0<sup>2,6</sup>-ヘプテン-8)であり、この環

は重水素化されていてよく、R<sup>3</sup>が-CD<sub>3</sub>である場合R<sup>4</sup>は-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又は-CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示す特許請求の範囲第1項記載の化合物。

3) 式(II)



(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なり、水素原子

又は重水素原子を示し、

$R^3$  は H, D,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{D}$ ,  $-\text{CHD}_2$  又は  $-\text{CD}_3$  であり、

$R^5$  はハロゲン原子、OH-基又は OD-基である。）

なる化合物と式 (III)



(式中  $R^4$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$ ,  $-\text{C}(\text{CD}_3)_2-\text{CN}$ ,



(ビシクロ-2.2.1-ヘプテン-2)

又は



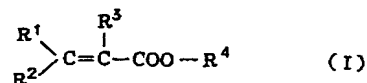
(トリシクロ-2.2.1<sup>2.6</sup>-ヘプテン

-8)よりなる群のうちの1つを示し、

この際環は重水素化されていてよく、

$R^3$  が  $-\text{CD}_3$  である場合、 $R^4$  は付加的に  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  又は  $-\text{CD}(\text{CF}_3)_2$  を示す。）

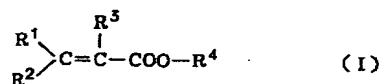
なる化合物とを  $-10 \sim 50^\circ\text{C}$  の温度で触媒の存在下に反応させることによって 式 (I)



(式中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  及び  $R^4$  は上述の意味を有する。)

なる化合物の製造方法。

4) 式 (I)



(式中  $R^1$  及び  $R^2$  は同一又は異なり、水素原子又は重水素原子を示し、

$R^3$  は H, D,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{D}$ ,  $-\text{CHD}_2$  又は  $-\text{CD}_3$  であり、

$R^4$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$ ,  $-\text{C}(\text{CD}_3)_2-\text{CN}$ ,



(ビシクロ-2.2.1-ヘプテン-2)又は



(トリシクロ-2.2.1<sup>2.6</sup>-ヘプテン-8)よりなる群のうちの1つを示し、

この際環は重水素化されていてよく、

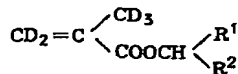
$R^3$  が  $-\text{CD}_3$  である場合、 $R^4$  は付加的に  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  又は  $-\text{CD}(\text{CF}_3)_2$  を示す。）

なる化合物を透明重合物質の製造に使用する方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は全部又は一部が重水素化された(メタ)アクリル酸と分子中に全く又はほんの僅かしか水素を有しないアルコールとのエステル、このエステルの製造方法及び光ファイバー用透明重合物質の製造にこれを使用する方法に関する。過重水素化されたメタアクリル酸の種々のエステル及び光ファイバー用透明ポリマーの製造にこれを使用することは公知である。

式



(式中  $R^1$  及び  $R^2$  は低級フルオロアルキル基又は水素原子である。)

なる重水素化されたメタアクリル酸のフルオロアルキルエステルは公知である。しかしこの場合2つの残基の少なくとも2個は低級フルオロアルキル基でなければならない(特開昭61-20906号公報参照)。そこには2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロピル及び1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピルが挙げられている。しかしこのエステルはまだ分子中に比較的多量の水素原子を含有する。この水素原子はこのエステルから製造されたポリマーの光透過性を減衰させる作用を有する。

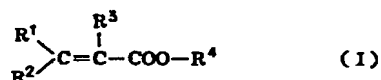
更に全部又は一部が重水素化されたメタアクリル酸とボルネオール、イソボルネオール及びフエンチルアルコールとのエステルが知られている(ヨーロッパ特許公開第144712号明細書及び米国特許第4575188号明細書参照)。しかしこのエステルのアルコール成分に於いてメチル基はかなりエステルの残存水素含有量に寄与する。というのはその水素原子を重水素に代

えるのに困難であるからである。

周知の様に、モノマーモルあたり水素原子1個によってポリマーの光透過性の減衰が600～800nmの波長範囲で、約11dB/kmに吸収によって増加する。したがってモノマーから重合によって製造された透明重合材料に可能な限り僅かな減衰を付与するモノマーを見い出すことが所望されている。以下に透明重合材料の製造方法が示されている。

本発明者はこの課題が、全部又は一部が重水素化された(メタ)アクリル酸を分子中に全く又はほんの僅かしか水素原子を有しない特定のアルコールでエステル化した場合に解決されうることを見い出した。

したがって本発明は式(I)



(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なり、水素原子又は重水素原子を示し、

R<sup>3</sup>はH、D、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>D、-CHD<sub>2</sub>又は-CD<sub>3</sub>で

R<sup>4</sup>は好ましくは



(ビシクロ-2.2.1-ヘプテル-2、ノルボルニル)、



(トリシクロ-2.2.1.0<sup>2,6</sup>-ヘプテル-8)であり、

この際環は重水素化されていてよく、R<sup>3</sup>が-CD<sub>3</sub>である場合R<sup>4</sup>は付加的に-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又は-CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示す。

したがって本発明によるエステルは重水素化されたアクリル酸及びメタアクリル酸が好ましい。重水素化された酸の製造はそれ自体公知であり、これをたとえば次の方法で実施することができる。

反応器中でメタル(メタ)アクリレート、ジユウテリウムオキシド、アルカリ土類金属塩及び重合防止剤を数時間約100℃の温度で撹拌する。

重水素化されたアクリル酸を次の反応式に従

あり、

R<sup>4</sup>は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN、-C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN、



(ビシクロ-2.2.1-ヘプテル-2)

又は



(トリシクロ-2.2.1<sup>2,6</sup>-ヘプテル-3)よりなる群のうちの1つを示し、

この際環は重水素化されていてよく、

R<sup>3</sup>が-CD<sub>3</sub>である場合、R<sup>4</sup>は付加的に-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又は-CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示す。

なる化合物に関する。

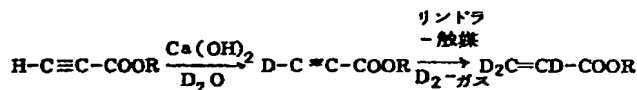
更に本発明はその製造方法及びこれを透明重合物質の製造に使用する方法に関する。

式(I)中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は好ましくは重水素原子であり、

R<sup>3</sup>は好ましくは重水素原子、又は-CH<sub>3</sub>、

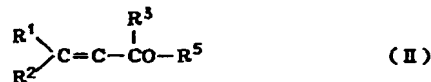
-CH<sub>2</sub>D、-CHD<sub>2</sub>又は-CD<sub>3</sub>よりなる群のうちの1つであり、特に重水素原子又はパージユウテロメチル基であり、

って得ることもできる：



エステルから必要の場合対応する酸を得ることができる。

次の反応(エステル化)に式(II)



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は上述の意味を有する。)なる酸をそのまま(R<sup>5</sup>=OH又はOD)又は酸ハログニドの形で(R<sup>5</sup>=Cl又はBr、好ましくはCl)を使用する。酸ハログニドは通常ハロゲン化剤、たとえばオキザリルクロリド、五塩化リン、三塩化リン、ホスホルオキシクロリド、ベンゾイルクロリド、ベンゾトリクロリド、三臭化リン及び特にチオニルクロリドを用いて製造される。チオニルクロリドでのハロゲン化は触媒、たとえばジメチルホルムアミドの存在下に行うのが

好ましい。反応を溶剤として芳香族炭化水素、たとえばトルオール、キシロール又はトリメチルベンゾール中で実施し、反応温度は50~100℃、好ましくは70~90℃の範囲にある。

次いで(メタ)アクリル酸又は酸ハログениドと式(Ⅲ)



(式中 $R^4$ は上述の意味を有する。)

なる化合物とを反応させる。

アルコール $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN}$ ,  $\text{HO}-\text{CD}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{HO}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 及び $\text{HO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ のエステル化に酸ハログениドを使用するのが好ましい。

エステル化を溶剤中で実施するのが好ましい。反応温度は-10℃~50℃、好ましくは0~25℃である。溶剤として極性有機溶剤、特に対称、非対称又は環状エーテル、たとえばジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、 $\gamma$ -ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン、脂肪族ハログени化炭化水素、好ましくは塩化炭化水素、

たとえばジクロルメタン、トリクロルメタン、テトラクロルメタン、1,1-ジクロルエタン及び1,2-ジクロルエタン、芳香族ハログени化炭化水素、好ましくは塩化炭化水素、たとえばクロルベンゾール及び1,2-又は1,8-ジクロルベンゾール、又は脂肪族又は芳香族ニトリル、たとえばアセトニトリル及びベンゾニトリルを使用する。また溶剤として数種の極性溶剤の混合物を使用することができる。酸ハログениドとアルコールとのエステル化を有機塩基の存在下に、特にアルキル基が夫々炭素原子を1~4個有するトリアルキルアミンの存在下に実施するのが有利である。(酸ハログениド1モルに対して)塩基を0.5~2モル、好ましくは0.8~1.2モルの量で使用する。反応混合物から、得られたエステルを好ましくは1018~200ミリバールの圧力で蒸留して、あるいは一溶剤の蒸留により除去した後一非極性溶剤、好ましくは脂肪族炭化水素、たとえば $n$ -ヘキサンを用いて固形残留物を熱い状態で抽出し、次いで結晶化

して単離する。蒸留を通常の重合防止剤、たとえばヒドロキノン又はヒドロキノンモノメチルエーテルの存在下に実施するのが有利である。この防止剤を(酸ハログениドに対して)100~500ppmの量で使用する。たまり温度は20~100℃、好ましくは30~85℃の範囲である。更に精製するため、エステルを新たに、好ましくは減圧で蒸留又は再結晶する。

アルコールを0.5モル、好ましくは(メタ)アクリル酸1モルに対して)0.8~1.2モルの量で使用する。

他のエステル化法は脱水剤、たとえば硫酸の存在下に行われる。

ビシクロヘプテル-(ノルボルニル-)及びトリシクロヘプテルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルを公知方法に従って(メタ)アクリル酸のビシクロヘプテン又はビシクロヘプタジエンへの酸触媒付加によって製造することができる。

本発明によるエステルは公知のラジカル重合

に従って単独で、相互に及び(又は)他のモノマー、たとえばメタアクリル酸エステル、脂肪族又は脂環式アルコールと共に透明重合物質を生じる。この物質は入射光に対して僅かな減衰及び高いガラス温度 $T_g$ を有する。本発明によるエステルの製造に使用されたアルコールは、分子中に全く又はほんの僅かしか水素を有しない。

ノルボルネン-タイプ(ビシクロ-2.2.1-ヘプタノール-2及びトリシクロ-2.2.1.0<sup>2.6</sup>-ヘプタノール-8)の環状アルコールはボルネオール及びイソボルネオール—そのメタアクリル酸エステルは知られている—に比して有利なC/H-割合の利点を有し、そしてワグナー・メーヤワイン転位に基づきすべての水素原子を $\text{D}_2\text{O}$ との交換触媒H/Dによって重水素に代えることができる。付加反応の際にエキソ-及びエンド-ノルボルニルアルコール-2又はエキソ-及びエンド-トリシクロヘプテルアルコール-8の混合物が生じるので、このエステ

ルから製造されたポリマーの異方性は減少する。  
それによって透明度は増加する。

エステルから得られた透明重合物質を光ファイバー、レジスト材料、レンズ、光データ記録媒体及び他の透明製品の製造に使用する。

本発明を次の例によって詳述する。

#### 例 1

メタアクリル酸-2-シアソ-イソプロピルエステル

メチル-*t*-ブチルエーテル 50ml とメタアクリル酸クロリド 10ml (0.108 モル) に 2-シアソ-イソプロピルアルコール 9ml (0.098 モル) を加え、その後氷冷下にトリエチルアミン 15ml を滴下し、反応混合物を 1 時間攪拌する。トリエチルアンモニウムヒドロクロリドを除去し、溶液から溶剤を分離し、減圧蒸留する。49-50℃/1.3 ミリバールでメタアクリル酸-2-シアソ-イソプロピルエステル 7.9 g を留去する。これを収率 51.6% に相当する。

IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): C=O, 1750 cm<sup>-1</sup>, C≡N 2290 cm<sup>-1</sup>(弱い)

攪拌及び冷却下に 30-40℃ でメタアクリル酸 150ml と BF<sub>3</sub>・エーテラート 15ml との混合物を 2 時間かけて滴下する。混合物を更に 2 時間攪拌し、溶液を水で中性洗滌し、乾燥し、蒸留によって濃縮する。粘性の残留物を沸点=52℃/0.013 ミリバールでオイルポンプ減圧で蒸留する。メタアクリル酸-ノルボルニルエステル 210g が得られ、これは収率 66% に相当する。  
IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) C=O, 1710 cm<sup>-1</sup>

分子量: 180

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルは記載された構造と一致した。

#### 例 5

メタアクリル酸-D5 と部分的に重水素化されたノルボルネンから出発して、(ノルボルニル-残基が部分的に) 重水素化されたエステルを例 4 と同様に製造する。この場合収率及び沸点は重水素化されていない化合物に相当する。

#### 例 6

例 4 及び例 5 から得られた純粋化合物 5

分子量: 158

#### 例 2

過-重水素化された化合物を同様にメタアクリル酸クロリド-D5 と 2-シアソ-イソプロピルアルコール-D6 とから製造する。収量 90g、沸点: 58℃/1.8 ミリバール

分子量: 164

#### 例 3

例 1 及び 2 によるメタアクリル酸-2-シアソ-イソプロピルエステル 5ml 中に 5ml 中に 5ml ジラウロイルパーオキシド 50mg を溶解し、この溶液を 20 時間 50℃ で、次いで 2 時間 90℃ で保つ。ガラス透明なポリマーが得られ、そのガラス温度は 117℃ であり、分解温度 220℃ である。

#### 例 4

メタアクリル酸-ノルボルニルエステル

ノルボルネン 165g (=1.75 モル) をメチレンクロリド 100ml 中に溶解し、これに *t*-ブチルピロカテコール 1g を安定剤として加える。

5ml をジラウロイルパーオキシド 50mg と共に 20 時間 50℃ で、次いで 2 時間 90℃ で保つ。ガラス透明な、硬化ポリマーが得られる。示差熱分析は 120.8℃ 及び 172℃ の 2T<sub>g</sub>-値、分解温度 225℃ を生じる。

#### 例 7

パージユウテロ-メタアクリル酸-パーフルオロジメチルブチル-エステル

メチル-*t*-ブチルエステル 50ml 中に溶解されたメタアクリル酸クロリド-D5 10ml にパーフルオロジメチルブタン-2-オール 40g を加える。攪拌及び冷却下にトリエチルアミン 17ml を滴下する。温度を 20℃ で保つ。1 時間後、沈殿したトリメチルアンモニウムヒドロクロリドを吸引除去し、溶液を蒸留する。パージユウテロ-メタアクリル酸-パーフルオロジメチルブチルエステルは 45℃/11 ミリバールで沸騰する。収量は 14g である。これは理論値の 28.5% に相当する。

エステルを 1% ジラウロイルパーオキシドで

重合することができ(50℃で20時間、90℃で1時間)、ガラス温度111℃を有するガラス透明なポリマーを生じる。

## 例8

アクリル酸-トリシクロ-2,2,1,0<sup>2,6</sup>-ヘブテル-3-エステル

ノルボルナジエン30ml(=0.82M)をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>50ml中に溶解し、この溶液に20℃でアクリル酸20ml(=0.29M)、 $\alpha$ -ブチルピロカテコール0.5g及びBF<sub>3</sub>-エテラート3mlの混合物を攪拌下に滴下する。

弱い発熱反応が観察される。6時間後、反応混合物を分離漏斗に移し、水洗し、その後乾燥する。次の蒸留で物質12.6gが60℃及び1.7ミリバールで留出する。物質は分子量164を有し、H<sup>1</sup>-及びC<sup>13</sup>-NMR-スペクトルはアクリル酸-トリシクロ-2,2,1,0-ヘブテル-3-エステルの構造を示す。収率26.5%。

## 例9

メタアクリル酸-トリシクロ-2,2,1,0<sup>2,6</sup>-ヘ

は40℃に上昇する。15分後、この混合物を薄層蒸発器中に移し、130℃の壁部温度及び44ミリバールの減圧で蒸留する。頸部温度50~60℃で、粗製過重水素メタアクリル酸-ジユウテロヘキサフルオロイソプロピルエステルが留出する。これをもう一度蒸留する。最終生成物50gが得られる。これは理論値の60%の収量に相当する。

このエステルを0.1重量%ジラウロイルパーオキシドで重合し、74℃のT<sub>g</sub>-値及び200℃より高い分解温度を有するポリマーを生じる。

## 例11

パージユウテロ-メタアクリル酸-パーフルオロイソプロピルエステル

フッ素化カリウム12.9g(0.222M)をジクロールジメチルエステル80ml中に懸濁する。この懸濁液中に室温でヘキサフルオロアセトン33g(0.198M)を導入する。次いで反応混合物を更に2時間を攪拌し、その後未溶解フッ素化カリウムを分離する。母液に室温でメタアク

リル酸-3-エステル

例8と同様にCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>50ml中に溶解されたノルボルナジエン35mlにメタアクリル酸25ml、BF<sub>3</sub>-エテラート5ml及び $\alpha$ -ブチルピロカテコール1g(安定剤として)の混合物を加える。弱い発熱性反応の6時間後、反応混合物を例8に於けると同様に後処理する。

1.7ミリバールで沸点75-85℃、収量82g=理論値の62%、分子量178

H<sup>1</sup>-及びC<sup>13</sup>-NMRスペクトルはメタアクリル酸-トリシクロ-2,2,1,0<sup>2,6</sup>-ヘブテル-3-エステルの構造を示す。

## 例10

パージユウテロ-メタアクリル酸-ジユウテロヘキサフルオロイソプロピルエステル

重水素化されたメタアクリル酸30ml及び重水素化されたヘキサフルオロイソプロパノール(これはPd/C-触媒でヘキサフルオロアセトンとD<sub>2</sub>との接触反応によって製造される。)を16%発煙硫酸75mlと混合する。その際温度

リル酸クロリド-D<sub>5</sub>22g(0.2M)を滴下し、反応混合物を更に1時間攪拌する。生じた固体の分離後、母液を蒸留する。無色の液体、沸点45.2-45.4℃/80ミリバール、収量82g=理論値の64%

このエステルを0.5重量%ジラウロイルパーオキシドで24時間50℃で重合し、76℃のT<sub>g</sub>-値を有するガラス透明なポリマーとなすことができる。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**